



**BEST AVAILABLE COPY****INORGANIC/POLYMER COMPOSITE PARTICLE FOR ULTRAVIOLET SCATTERING AND ITS PRODUCTION METHOD**

**Patent number:** JP2003073407  
**Publication date:** 2003-03-12  
**Inventor:** KIN SHINYU; SHIM JONG WON; LEE YOUNG HA; KIM HANKON; KYO KAKUKI  
**Applicant:** PACIFIC CORP  
**Classification:**  
**- international:** C08F257/02; C08F265/04; C08F292/00; C08L51/00; C08L51/10; C08F257/00; C08F265/00; C08F292/00; C08L51/00; (IPC1-7): C08F2/44; A61K7/42; C08F2/20; C08F292/00  
**- european:** C08F257/02; C08F265/04; C08F292/00; C08L51/00B; C08L51/10  
**Application number:** JP20020159876 20020531  
**Priority number(s):** KR20010052494 20010829

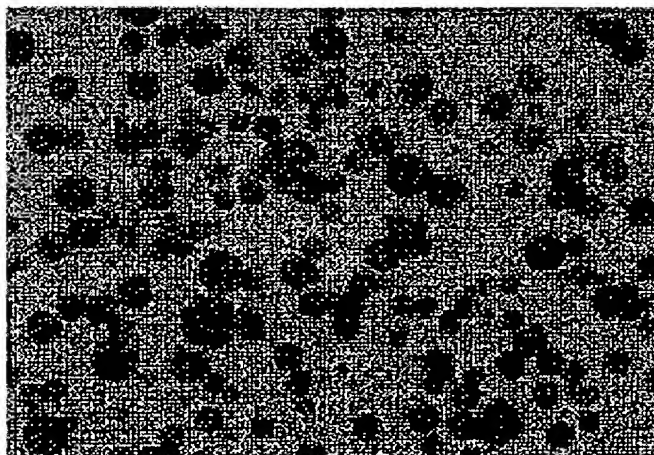
**Also published as:**

 E P1291370 (A1)  
 US 2003091824 (A1)

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2003073407**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inorganic/polymer composite particle which is different from the existing inorganic particles for ultraviolet scattering and has improved ultraviolet cut off capacity and excellent dispersion stability.  
**SOLUTION:** The present invention relates to the inorganic/polymer composite particle characterized by having an ultraviolet scattering capacity and an excellent dispersion stability in an organic formulation and a production method therefor which contains a step for dispersing a hydrophobilized inorganic particle in a monomer to add an initiator, a step for emulsifying an inorganic particle dispersion in the presence of a surfactant and a dispersion stabilizer to obtain an inorganic/monomer emulsion and a step for subjecting the emulsion to suspension polymerization to obtain the particle. The resulting particle significantly increases the dispersion stability of the particle itself by improving an interfacial adhesive force of a polymer surface and the formulation and has excellent ultraviolet scattering capacity due to the inorganic particle homogenously dispersed in the particle.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-73407  
(P2003-73407A)

(43)公開日 平成15年3月12日(2003.3.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	特許出願公開番号
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A 4 C 0 8 3
A 6 1 K 7/42		A 6 1 K 7/42	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/20		C 0 8 F 2/20	4 J 0 2 6
292/00		292/00	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2002-159876(P2002-159876)

(22)出願日 平成14年5月31日(2002.5.31)

(31)優先権主張番号 2 0 0 1 - 5 2 4 9 4

(32)優先日 平成13年8月29日(2001.8.29)

(33)優先権主張国 韓国 (K R)

(71)出願人 591133303

株式会社太平洋

大韓民国ソウル特別市竜山区漢江路2街  
181番地

(72)発明者 金 眞 雄

大韓民国 京畿道 龍仁市 器興邑 上葛  
里 481 住公 アパート 309棟 304号

(72)発明者 沈 鍾 ▲元▼

大韓民国 ソウル特別市 瑞草區 盤浦一  
2-洞 住公 アパート 217棟 202号

(74)代理人 100087739

弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

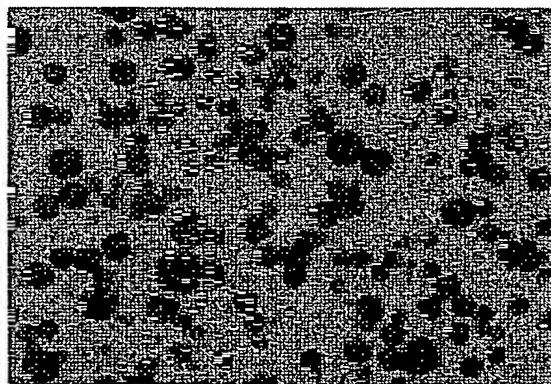
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紫外線散乱用無機/高分子複合粒子及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 既存の紫外線散乱用無機粒子とは異なり、向上した紫外線遮断能力及び優れた分散安定性を有する無機/高分子複合粒子を提供する

【解決手段】 本発明は、紫外線散乱能力を有し、有機剤型物内で優れた分散安定性を有することを特徴とする無機/高分子複合粒子及びその製造方法に関するもので、疎水化された無機粒子を単量体に分散させ、開始剤を添加する段階と、無機粒子分散体を界面活性剤及び分散安定剤の存在下に乳化させて、無機/単量体エマルジョンを取得する段階と、無機/単量体エマルジョンを懸濁重合させて、無機/高分子複合粒子を取得する段階とを含む。得られた無機/高分子複合粒子は、高分子表面の有機剤型との向上した界面接着力によって複合粒子自体の分散安定性が大きく増加し、複合粒子内に均一に分散されている無機粒子によって紫外線散乱能力が優秀である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機物で表面処理された無機粒子を単量体と一緒に懸濁重合して製造されたものであることを特徴とする無機/高分子複合粒子。

【請求項2】 疎水化された無機粒子を単量体に分散させ、開始剤を添加する段階と、無機粒子分散体を界面活性剤及び分散安定剤の存在下に乳化させて、無機/単量体エマルジョンを取得する段階と、前記無機/単量体エマルジョンを懸濁重合させて、無機/高分子複合粒子を取得する段階とを含む無機/高分子複合粒子の製造方法。

【請求項3】 前記無機粒子は、炭素数5～30の飽和または不飽和脂肪酸；テトラエトキシシラン反応基を含有する有機シラン誘導体；ポリスチレン及びその誘導体、ポリメチルメタクリレート及びその誘導体、ポリビニルアセテート及びその誘導体、ポリアクリル酸及びその誘導体、ポリアクリロニトリル及びその誘導体などを含むあらゆる高分子と；及びこれらの共重合体高分子からなる群から選択した有機物で1次表面処理されたものであることを特徴とする請求項2に記載の無機/高分子複合粒子の製造方法。

【請求項4】 前記無機粒子は、ジメチコーン鎖で2次表面処理されたものであることを特徴とする請求項3に記載の無機/高分子複合粒子の製造方法。

【請求項5】 前記分散安定剤は、ゼラチン、スターチ、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルキルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリジメチルシロキサン/ポリスチレンブロック共重合体からなる群から選択した1種以上であることを特徴とする請求項2に記載の無機/高分子複合粒子の製造方法。

【請求項6】 前記界面活性剤は、陰イオン性界面活性剤、または陰イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤との混合物であることを特徴とする請求項2に記載の無機/高分子複合粒子の製造方法。

【請求項7】 前記陰イオン性界面活性剤は、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、アルカリ硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、コハク酸塩、及びこれらのエトキシ誘導体からなる群から選択した1種以上であることを特徴とする請求項6に記載の無機/高分子複合粒子の製造方法。

【請求項8】 前記非イオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル及びポリエチレングリコールであることを特徴とする請求項6に記載の無機/高分子複合粒子の製造方法。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれかによって製造された無機/高分子複合粒子を組成物の総重量に対して0.1～10重量%の量で含有することを特徴とする紫外線遮断用化粧品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線散乱能力を有する無機/高分子複合粒子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、オゾン層の破壊が拡大するにつれて、生命体に有害な紫外線が地表面に到達する量が増加していて、生態系に深刻な影響を及ぼすと心配され、特に、このような有害な紫外線照射量の増加は、化粧品及び塗料分野においても問題になっている。すなわち、化粧品分野では、紫外線が皮膚に浸透吸収されて黒色腫や紅斑を起こす原因になるので、化粧品による紫外線の遮断という課題を抱えている。

【0003】これに関連して、従来、紫外線吸収剤と紫外線散乱剤を各々または組み合わせて適切に剤型化することにより、紫外線が皮膚に直接接触することを防いだ。紫外線吸収剤は、 $\pi$ -コンジュゲート( $\pi$ -conjugate)分子構造を有する化合物であって、紫外線を吸収し、変形された2次エネルギーとして放出することにより、紫外線遮断能力を有する。しかし、前記化合物の毒性によって使用量に限界があるという短所を持っていて、紫外線散乱剤としては極めて微細な二酸化チタンと酸化亜鉛が代表的に使用されている。

【0004】しかし、このような無機紫外線散乱剤が有機混合物内に存在する場合、根本的に高密度及び高極性によって混合物内に沈殿、凝集などの相分離現象が発生する。特に、紫外線遮断用化粧品剤型内においてこのような現象は、紫外線遮断能力を低下させるだけでなく、剤型安定性を急激に低下させ、15～30nmサイズの無機粒子は、高い表面極性及び密度を有しているため、懸濁重合法により無機粒子が疎水性単量体内で安定に分散されることができない。また、多量の無機粒子が皮膚に塗布された時、皮膚が白くまたは青く見える白濁現象が発生するようになるが、この白濁現象は、消費者が紫外線遮断用化粧品の使用を避ける要因の一つである。また、使用感の観点でも、一般ナノサイズの無機粒子が皮膚に塗布される時のべたべたとした使用感は、解決できず問題点に残っている。

【0005】従って、前記無機散乱剤から引き起こされる問題点を改善するための多様な努力が試みられてきた。まず、表面を有機物でコーティングすることにより、無機散乱剤の剤型内不安定性を改善しようとした。また、界面活性剤と剤型特性を調節して無機紫外線散乱剤の安定性を向上させようとした。例えば、米国特許第6,123,927号及び5,980,871号において、各成分の組成比と粒子サイズ等を調節し、紫外線散乱能力と剤型安定性を改善させる方案が開示されている。しかし、このような接近法は、初期分散性を相当に改善したが、剤型内において他の成分との低相溶性は根本的に

克服し難いので、長期貯蔵安定性と温度安定性の向上は期待し難いという問題点がある。また、韓国特許第275022号に開示された酸化チタン顔料と変形された中空微小球体は、高分子微小球体を適用して上昇効果を期待したが、酸化チタン顔料が引き起こす問題点を解決できなかった。

【0006】これより、本発明者らは、前記問題点を解決するために、本質的な紫外線遮断能力を維持しながら、一般の無機粒子が引き起こす短所を克服できる物質を開発しようと研究した結果、有機物で表面処理された無機粒子を単量体と一緒に懸濁重合させて製造された無機/高分子複合粒子が、優れた紫外線散乱能力効果及び分散安定性があることを見出して本発明を完成した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、既存の紫外線散乱用無機粒子とは異なり、向上した紫外線遮断能力及び優れた分散安定性を有する無機/高分子複合粒子を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、前記無機/高分子複合粒子の製造方法を提供することにある。

【0009】本発明のさらに他の目的は、前記無機/高分子複合粒子を含有する化粧品組成を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明による無機/高分子複合粒子は、有機物で表面処理された無機粒子を単量体と一緒に懸濁重合することにより、高分子粒子内に無機粒子が分散されている形態に製造されることを特徴とする。

【0011】より具体的には、疎水化された無機粒子を単量体に分散させ、開始剤を添加する段階と、無機粒子分散体を界面活性剤及び分散安定剤の存在下に乳化させて、無機/単量体エマルジョンを収得する段階と、前記無機/単量体エマルジョンを懸濁重合させて、無機/高分子複合粒子を収得する段階とを含むことを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。

【0013】本発明により提供される無機/高分子複合粒子は、紫外線遮断用化粧品に使用される無機粒子の低分散性、白濁現象、べたべたとした使用感などを解決した新たな複合粒子である。

【0014】以下、本発明の無機/高分子複合粒子の製造方法を各段階別に具体的に説明する。

【0015】(1)疎水化された無機粒子を単量体に分散させ、開始剤を添加する段階。

疎水化された無機粒子は、一般に紫外線散乱剤として使用される15~30nmの無機粒子が高い表面極性及び密度を有しているため、単量体内で安定に分散されることができず、無機粒子の表面を有機物で1次表面処理し

たものである。

【0016】無機粒子を表面処理するのに使用される有機物としては、ラウリン酸、オレイン酸、セチル酸、ステアリン酸を有する炭素数5~30のあらゆる飽和または不飽和脂肪酸；テトラエトキシシラン反応基を有し、前記脂肪酸を含有するあらゆる有機シラン誘導体；テトラエトキシシラン反応基を有し、不飽和二重結合を主鎖または末端に有するあらゆる反応性シラン誘導体；ポリスチレン及びその誘導体、ポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate) 及びその誘導体、ポリビニルアセテート (polyvinylacetate) 及びその誘導体、ポリアクリル酸及びその誘導体、ポリアクリロニトリル及びその誘導体などを含むあらゆる高分子；及びこれらの共重合体を含む高分子を挙げることができる。このような有機物を用いて紫外線散乱剤として公知である二酸化チタン、酸化亜鉛などの無機粒子の表面を処理する。表面処理方法は、有機物を物理/化学的方法により吸着させるか、あるいは共有結合させる方法などを用いる。

【0017】また、前記有機物により1次処理された無機粒子は、さらにジメチコン (dimethicone) 鎖により2次表面処理して使用することができる。

【0018】表面処理された無機粒子は、全体複合粒子に対して30~50重量%の量で単量体に分散させることが好ましい。30重量%未満の場合には、紫外線遮断のような無機粒子の固有機能発揮度が低く、50重量%を超過する場合には、相体積効果によって無機/高分子複合化に限界がある。一方、この時、選ばれる単量体の特性によって最大導用量が決まる。これは、1次連続相を形成する単量体混合物と無機粒子の表面相溶性により、ゲル化点が決定的な導用量が決まるからである。

【0019】本発明において表面処理された無機粒子は、各々単独に使用することができ、また、混合分散して他の無機粒子と組み合わせて使用することができる。

【0020】無機粒子が分散される単量体は、ラジカル重合が可能なものならば、その種類が特に限定されない。例えば、スチレン、p-またはm-メチルスチレン、p-またはm-エチルスチレン、p-またはm-クロロスチレン、p-またはm-クロロメチルスチレン、スチレンスルホン酸、p-またはm-t-ブトキシスチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルア

ミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルエーテル、アリルブチルエーテル、アリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸、アルキル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル等を使用することができる。

【0021】一方、以後の段階において、エマルジョンの液滴内で無機/単量体エマルジョンの重合を進行するために、この段階で油性開始剤を添加する。

【0022】本発明で使用される油性開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル、*o*-クロロベンゾイルペルオキシド、*o*-メトキシベンゾイルペルオキシド、*t*-過酸化ブチル-2-ヘキサン酸エチル、*t*-イソ酪酸ブチルペルオキシド、1,1,3-3-テトラメチルブチルペルオキシド-2-ヘキサン酸エチル、過酸化ジオクタノイル、過酸化ジデカノイル等のような過酸化系と、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のようなアゾ化合物とを使用する。開始剤の使用量は、全体単量体に対して0.1~3重量%が好ましい。

【0023】(2)無機粒子分散体を界面活性剤及び分散安定剤の存在下に乳化させて、無機/単量体エマルジョンを収得する段階。

本発明において、界面活性剤は、無機/単量体エマルジョンの沈殿及び凝集を抑制させるために使用されるが、一般に陰イオン性界面活性剤が使用される。例えば、アルキル硫酸塩、アリール硫酸塩、アルカリ硫酸塩、スルフォン酸塩、リン酸塩、コハク酸塩、及びこれらのエトキシ誘導体が含まれる。また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリエチレングリコール等の非イオン性界面活性剤を、前記陰イオン性界面活性剤と混合して使用することもできる。前記界面活性剤は、製造しようとする複合粒子の粒径によって選択されることができ、全体分散体の組成に対して0.1~5重量%が好ましい。

【0024】また、本発明で使用される分散安定剤は、水溶性高分子であり、例えば、ゼラチン、スターチ、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルキルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリジメチルシロキサン/ポリスチレンブロック共重合体などが含まれる。使用量は、分散重合過程で生成された高分子粒子が重力による沈殿や粒子間凝集を抑制できる程度で適宜に定めるが、全体分散体の組成に対して1~5重量%が好ましい。1重量%未満の場合には、安定化剤が十分に液滴に吸着されず液滴の凝集が生じ、5重量%を超過する場合には、分散系の粘度が急増する。

【0025】一方、無機粒子分散体を希釈させて使用することもできる。この時、使用される希釈剤としては、単量体に対しては溶解力を有するが、重合の終了後、急激に溶解力が減少されることのできる溶媒であって、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の線形アルカン類と；ブタノール、線形または枝状ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール等のような炭素数4~10のアルコール類と；*n*-ヘキシルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、オレイン酸メチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジブチル、カルバミン酸ジブチルのような炭素数7以上のアルキルエステルと；メチルイソブチルケトン、イソブチルケトンとような脂肪族ケトンと；ベンゼン、トルエン、*o*-または*p*-キシレンのような芳香族炭化水素などを含む。

【0026】(3)無機/単量体エマルジョンを懸濁重合させて、無機/高分子複合粒子を収得する段階。無機/単量体エマルジョンを、前記(1)段階で付加した開始剤と架橋剤を使用して懸濁重合させる。本発明で使用された架橋剤としては、ラジカル重合が可能なもので、例えば、ジビニルベンゼン、1,4-ジビニルオキシブタン、ジビニルスルホン、フタル酸ジアリル、ジアリルアクリルアミド、トリアリル(イソ)シアヌレート、トリアリルトリメリテートなどのアリル化合物と、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート等を使用する。前記架橋剤は、濃度によって複合粒子の形態と重合度に影響を及ぼすことができるので、全体単量体に対して0.1~50%範囲で使用する事が好ましい。

【0027】懸濁重合は、当分野において通常使用される重合方法を用いる。

【0028】一方、重合時、高い転換率を得るために、少なくとも70℃以上の高温で長時間進行されなければならない。このような条件下では、無機粒子の表面に存在する無機物の脱着現象が発生するおそれがあるので、重合温度の選択に注意しなければならない。従って、本発明では、重合温度を70℃以下に限定することが好ましい。

【0029】本発明の無機/高分子複合粒子を含む紫外線遮断用化粧品組成物は、無機/高分子複合粒子を組成物の総重量に対して0.1~10重量%の量に含有されることができる。0.1重量%未満の場合には、紫外線

遮断効果が殆どなく、10重量%を超過する場合には、剤型上問題が発生する。

【0030】(実施例)以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0031】実施例1

二酸化チタン/ポリメチルメタクリレート複合粒子は、下記の過程により製造した。二酸化チタンは、ステアリン酸で1次表面処理されたTri-K産業のMicro TiO<sub>2</sub> MT-100Tを用いた。前記二酸化チタンを0、10、30及び50%に重量比を変化しながら、メチルメタクリレート単量体に濃度別に超音波を照射して再分散させた。架橋剤は、エチレングリコールジメタクリレートを全体単量体に対して15重量%の量で導入した。この時、開始剤として、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)を単量体に対して1重量%を添加した。分散された二酸化チタン/メチルメタクリレート混合物を、酸価価87~89%のポリビニルアルコール2重量%、及びラウリル硫酸ナトリウム0.5重量%が溶けている水溶液に添加した後、5,000rpmの剪断応力下で3分間乳化させた。次いで、反応器の温度を50℃に上げ、10時間重合して製造された二酸化チタン/ポリメチルメタクリレート複合粒子は、遠心分離機を用いてエタノール/水混合物で未反応物と分散安定剤を繰り返して洗浄した後、真空オーブンで24時間乾燥させて粉末形態で得た。

#### 【0032】実施例2

ステアリン酸で一次的に表面処理し、次いで、ジメチコン鎖を表面に10%導入した形態の二酸化チタンであるMiyoshi社(日本国)Mibrid粉末(SA-TT0-S-4)を用いる点を除いては、実施例1と同一過程により二酸化チタン/ポリメチルメタクリレート複合粒子を製造した。

#### 【0033】実施例3

全体単量体に対して同一量のヘプタンを二酸化チタン/ポリメチルメタクリレート混合物に導入する点を除いては、実施例2と同一過程により複合粒子を製造した。

#### 【0034】実施例4

二酸化チタンの代わりに酸化亜鉛を使用する点を除いては、酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子は、実施例1と同一過程により製造した。この時、使用される酸化亜鉛は、ステアリン酸で表面処理されたSunSmart社のZ-Coteを用いて、酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子を製造した。

#### 【0035】実施例5

酸化亜鉛は、ステアリン酸で一次的に表面処理し、次いで、ジメチコン鎖を表面に13%導入した形態の酸化亜鉛であるMiyoshi社のMibrid粉末(SAMT-UFZ0-450)

を用いる点を除いては、酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子を実施例1と同一過程により製造した。

#### 【0036】実施例6

全体単量体に対して同一量のヘプタンを酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート混合物に導入する点を除いては、実施例5と同一過程により酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子を製造した。

#### 【0037】実施例7

二酸化チタンと酸化亜鉛の組合比を変化させながら、二酸化チタン/酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子を実施例1と同一過程により製造した。前記二酸化チタンと酸化亜鉛は、実施例2と実施例5で使用したMiyoshi社のMibrid粉末をそのまま使用した。

#### 【0038】実施例8

全体単量体に対して同一量のヘプタンを二酸化チタン/酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート混合物に導入する点を除いては、実施例7と同一過程により二酸化チタン/酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子を製造した。

#### 【0039】比較例1

表面処理されないTri-K産業のMicroTiO<sub>2</sub>MT-500Bを用いる点を除いては、実施例1と同一過程により二酸化チタン/ポリメチルメタクリレート複合粒子を製造した。

【0040】[試験例1]前記実施例2及び3で製造した二酸化チタン/ポリメチルメタクリレート複合粒子の形態は、光学顕微鏡を用いて観察し、その結果を図1~3に示した。二酸化チタンが導入されない純粋ポリメチルメタクリレート粒子は、光を透過するので、図1に示すように均一相を形成し、二酸化チタンが導入された複合粒子の場合は、図2に示すようにポリメチルメタクリレートに均一に塗布されている二酸化チタンが光を散乱するので、粒子が黒く見える現象を観察することができた。前記結果から、二酸化チタンとポリメチルメタクリレートが成功的に結合したことを確認することができた。また、図3には、二酸化チタンを50%の重量比で含有する多孔質二酸化チタン/ポリメチルメタクリレート複合粒子の光学顕微鏡写真を示した。多孔性付与可否と関係なく成功的に結合され、多孔性付与に応じて多少粒子の表面が屈曲していることを観察することができた。

【0041】前記実施例2と3で製造した二酸化チタン/ポリメチルメタクリレート複合粒子の特性は表1に示した。

#### 【0042】

#### 【表1】



二酸化チタン重量比 (%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒径分散指数	二酸化チタン流出率 (%)	構造
0	6.5	1.3	-	Monolithic
10	7.0	1.4	1.2	Monolithic
30	7.5	1.3	1.0	Monolithic
50	10.0	1.4	1.4	Porous

【0043】また、前記実施例5と6で製造した酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子も二酸化チタンと類似した粒子形成挙動を示した。

【0044】図4に酸化亜鉛を30%重量比で含有する

酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子の光学顕微鏡写真を示し、表2にその特性を示した。

【0045】

【表2】

酸化亜鉛重量比 (%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒径分散指数	酸化亜鉛流出率 (%)	構造
0	6.5	1.3	-	Monolithic
10	8.0	1.5	1.2	Monolithic
30	7.0	1.4	1.0	Monolithic
50	8.5	1.4	1.4	Porous

【0046】下記表3に実施例7と8で製造した二酸化チタン/酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子の特性を示し、製造された複合粒子の光学顕微鏡写真を図5に示した。二酸化チタンと酸化亜鉛を混合して複合粒

子を製造しても、粒子の形態と安定性には変化が無いことを確認することができた。

【0047】

【表3】

二酸化チタン/酸化亜鉛(重量/重量)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒径分散指数	二酸化チタン/酸化亜鉛流出率 (%)	構造
1/0	7.5	1.3	1.0	Monolithic
2/1	7.5	1.3	1.7	Monolithic
4/1	7.0	1.5	1.0	Monolithic
4/1	6.5	1.4	1.4	Porous

【0048】(試験例2)前記実施例及び比較例で製造された無機/高分子複合粒子において、無機粒子の表面処理効果を比較するために、実施例1～2及び比較例1で製造された複合粒子に対して、複合粒子特性、粘度及び

沈降安定性を測定して表4に示した。

【0049】

【表4】

二酸化チタン表面	二酸化チタン重量比 (wt%)	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	二酸化チタン流出率 (%)	粘度	沈降安定性	構造
比較例1 (無処理)	10	-	100	1,050	55	Bimodal, aggregation
実施例1 (1次処理)	10	6.0	16.8	2,200	89	Monolithic
実施例2 (1次、2次処理)	10	7.0	1.2	2,750	100	Monolithic

【0050】前記表4から分かるように、無機粒子の表面処理が分散及び重合過程において無機粒子の分散安定性向上に決定的に寄与したことを確認した。無処理された二酸化チタンは、単量体内に全く分散されなかったし、また重合過程であらゆる二酸化チタン粒子が流出され、凝集現象が発生することを確認した。一方、ステアリン酸だけで1次表面処理された無機粒子の場合には、単量体において比較的良好に分散された。また、1次処理された無機粒子にジメチコーン鎖が導入される場合は、無処理された無機粒子に比べて粘度が約2～3倍以上高く、沈降安定性評価においても安定性の低下が観察されなかった。従って、特に、無機粒子の表面にジメチコーンのような疎水性鎖が導入された場合は、鎖が単

量体内で効果的に配向することにより分散安定性を大きく向上させ、この増加された分散性が重合過程でも無機粒子の水相流出を防止し、結果的に過量の無機粒子が高分子粒子内に均一に分散された複合粒子を得ることができることを確認した。

【0051】剤型例1

前記実施例で製造した無機/高分子複合粒子の紫外線遮断能力を調べるために、一般無機粒子及び実施例5で製造した複合粒子を用いてW/Oエマルジョン形態の紫外線遮断用化粧品を各々製造し、基本組成は下記表5に示した。前記化粧品組成において無機粒子の含量は同一量で製造した。

【0052】均一に混合されている油相に無機粒子また



は前記実施例5で製造した無機/高分子複合粒子を完全に分散させた後、水相を徐々に添加し、70℃の温度で7000rpmの剪断応力を加えて5分間乳化させ、次いで、徐々に攪拌して室温まで冷却させて製造した。

【0053】

【表5】

組成	含量(重量%)	
	W/O-1	W/O-2
マイクロクリスタリンワックス	3.0	3.0
流動パラフィン	7.0	7.0
シリコンオイル	6.0	6.0
シクロペンタシリコン	6.0	6.0
パラベン (paraben)	0.1	0.1
セチルジメチコーンコポリオール	2.0	2.0
TiO <sub>2</sub>	2.0	-
ZnO	0.5	-
酸化亜鉛/ポリメタクリレート複合粒子 (実施例5)	-	8.33
ケイ皮酸エチルヘキシルメトキシ	7.0	7.0
ブチレングリコール	5.0	5.0
蒸留水	61.4	65.67

#### 【0054】剤型例2

剤型による複合粒子の紫外線遮断能力を比較するために、一般無機粒子と実施例5で製造した複合粒子を用いてO/Wエマルジョン形態の紫外線遮断用化粧品を各々製造し、基本組成は下記表6に示した。前記化粧品組成において無機粒子の含量は、同一量で製造した。これは、均一に混合されている油相に無機粒子または前記実

施例5で製造した無機/高分子複合粒子を完全に分散させた後、水相に徐々に添加し、70℃の温度で7000rpmの剪断応力を加えて5分間乳化させ、次いで、徐々に攪拌して室温まで冷却させて製造した。

【0055】

【表6】

組成	含量(重量%)	
	O/W-1	O/W-2
蜜蝋	2.0	2.0
ステアリアルアルコール	1.5	1.5
ステアリン酸	0.5	0.5
スクアラン	10.0	10.0
プロピレングリコールモノステアレート	3.0	3.0
ポリオキシエチレンエーテル	1.0	1.0
ケイ皮酸エチルヘキシルメトキシ	7.0	7.0
パラベン	0.1	0.1
TiO <sub>2</sub>	2.0	-
ZnO	0.5	-
酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子 (実施例5)	-	8.33
プロピレングリコール	8.0	8.0
グリセリン	4.0	4.0
トリエチルアミン	1.0	1.0
蒸留水	59.4	53.57

【0056】〔試験例3〕本発明の無機/高分子複合粒子の分散安定性を調べるために、前記剤型例1及び2で製造した紫外線遮断用化粧品を45℃で保管した後、凝集及び沈殿程度を光学顕微鏡で観察した。

【0057】その結果、従来の無機粒子が含まれた化粧品剤型(W/O-1、O/W-1)では、剤型種類に関係なく無機物の凝集及び沈殿を観察することができたが、本複合粒子(W/O-2、O/W-2)の場合には、長期間(約10週)の保管後にも剤型上の変化を全く観察できず、また50℃以上の温度でも何らの凝集や沈殿現象も観察できなかった。

【0058】〔試験例4〕本発明で製造した化粧品の白濁現象を調べるために、顕微鏡で剤型例1を観察し、その

結果を図6に示した。

【0059】下記図6に示すように、同一含量でガラス上に塗布された剤型の白濁現象を観察した結果、一般の二酸化チタンを3%導入して製造された化粧品剤型の場合(図6a)には、白濁現象が明確に観察されたが、本発明で製造された二酸化チタン/ポリメチルメタクリレート複合粒子を導入して製造された化粧品剤型(図6b)の場合には、無視できる程の微小な白濁現象を観察することができた。また、前記結果は、約6〜7ミクロンサイズの微細領域に各無機粒子が分布するため、このような無機粒子が皮膚に塗布される場合、二酸化チタンが排除された条件と類似するため、既存の紫外線遮断用化粧品とは全く異なるさらりとした使用感を確認することがで

きた。

【0060】(試験例5)本発明の紫外線遮断能力を調べるために、OptoMatrix社(米国)のSPF(Sun Protection Factor)分析機でSPF指数を測定し、その効果を観察した。その結果、実施例2と3で製造した二酸化チタン/ポリメチルメタクリレート複合粒子は、同量の二酸化チタン含量で約10～20%のSPF指数低下現象を観察し、実施例5と6で製造した酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子は、同量の酸化亜鉛含量で約5～10%のSPF指数低下現象を観察した。実施例7と8で製造した二酸化チタン/酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子は、同量の二酸化チタン/酸化亜鉛含量で約5%程度だけのSPF指数低下が観察され、単一無機粒子とほとんど同一レベルで紫外線遮断能力を有していると判断される。表面積の差異によるSPF指数差異は観察されなかった。

【0061】

【発明の効果】以上で説明したように、本発明で提案する無機/高分子複合粒子は、一般の接近法とは相当な差別性を有する新技術であって、紫外線遮断用化粧品において問題視される無機粒子の低分散安定性、白濁現象、べたべたとした使用感などを解決できる材料として使用することができ、根本的に紫外線遮断効果は光の散乱に起因するため、本発明で提案する複合粒子は、光を散乱させることができ、紫外線遮断用化粧品剤型への応用だけでなく、一般無機顔料等の分散性低下が問題視される

水性塗料産業への応用も可能だと判断される。また、表面を形成するポリメチルメタクリレートは、一般高分子と優秀な相溶性を有する代表的な高分子なので、高分子の複合化及び強靱化にも優れた効果があるだろうと予想される。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般に使用された純粋ポリメチルメタクリレート粒子(Julymer MB1:PMMA)の光学顕微鏡写真である(×500)。

【図2】本発明で製造した二酸化チタン(30%含有)/ポリメチルメタクリレート複合粒子の光学顕微鏡写真である(×500)。

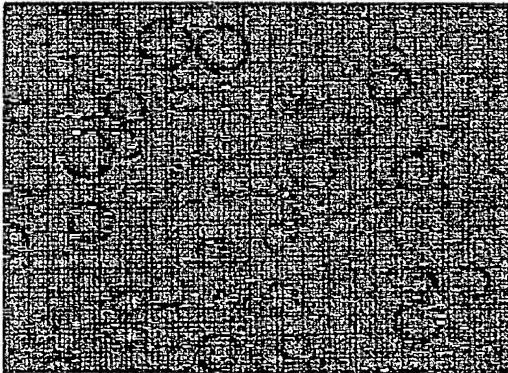
【図3】本発明で製造した多孔質二酸化チタン(50%含有)/ポリメチルメタクリレート複合粒子の光学顕微鏡写真である(×500)。

【図4】本発明で製造した酸化亜鉛(30%含有)/ポリメチルメタクリレート複合粒子の光学顕微鏡写真である(×500)。

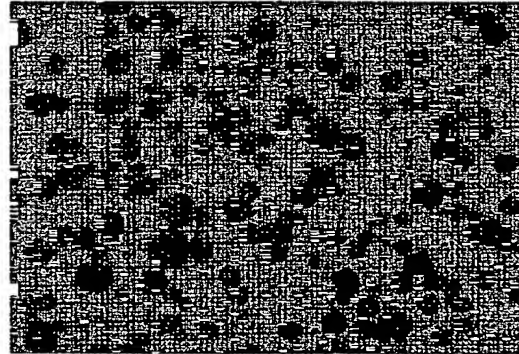
【図5】本発明で製造した多孔質二酸化チタン/酸化亜鉛/ポリメチルメタクリレート複合粒子の光学顕微鏡写真である(×500)。

【図6】図6aは、一般の二酸化チタンを3%導入して製造された化粧品剤型の顕微鏡写真であり、図6bは、本発明で製造した二酸化チタン(10%含有)/ポリメチルメタクリレート複合粒子を導入して製造された化粧品剤型の顕微鏡写真である。

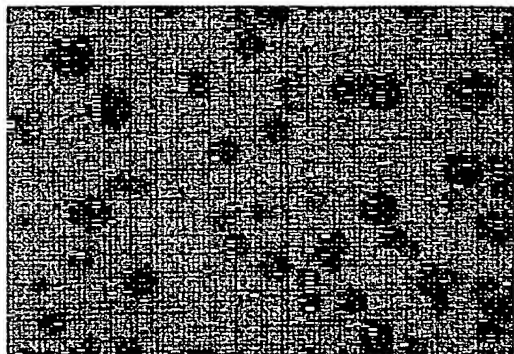
【図1】



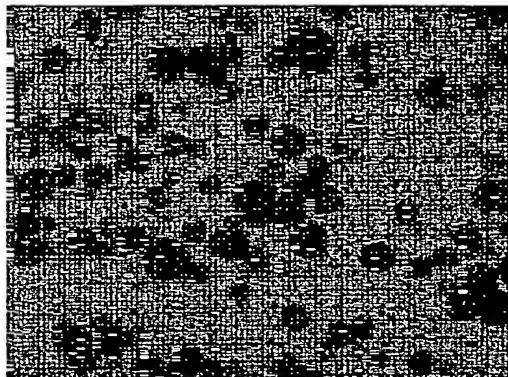
【図2】



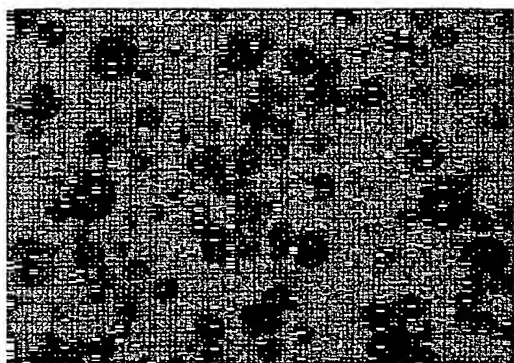
【図3】



【図4】

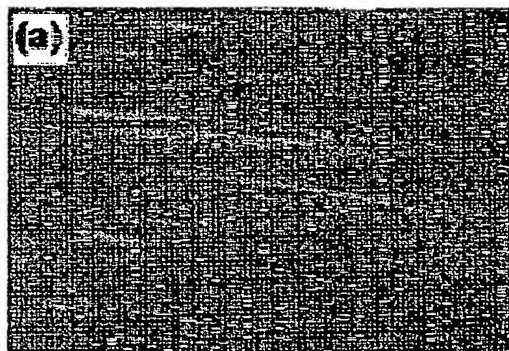


【図5】

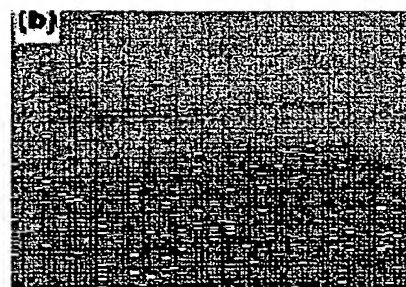


【図6】

(a)



(b)



---

フロントページの続き

(72)発明者 李 榮 夏  
大韓民国 京畿道 水原市 勸善區 九雲  
洞 三煥 アパート 4棟 501号

(72)発明者 金 漢 坤  
大韓民国 京畿道 水原市 八達區 牛満  
洞 29 住公 アパート 203棟 902号

(72) 発明者 姜 鶴 熙

大韓民国 京畿道 城南市 盆唐區 九美  
洞 29 大林 アパート 111棟 2501号

Fターム(参考) 4C083 AA082 AB212 AB242 AB281  
AB351 AB361 AC012 AC022  
AC072 AC112 AC122 AC181  
AC182 AC242 AC291 AC342  
AC392 AC482 AC532 AC781  
AD041 AD071 AD111 AD151  
AD152 AD172 AD241 AD271  
AD281 AD411 BB04 BB05  
BB25 CC05 CC19 DD32 DD33  
EE17  
4J011 AA05 JA06 JA07 JA13 JB26  
PA07 PB06 PB40 PC07  
4J026 AC00 BA05 BA06 BA14 BA27  
BA28 BA32 BA34 BB01 BB02  
BB03 DA03 DA07 DA12 DA15  
DB03 DB07 FA03 FA07